

1745

RECEIVED

REED SMITH LLP

Patent, Trademark and Copyright Matters  
Customer No. 026418

JAN 11 2002

TC 1700

375 Park Avenue  
New York, NY 10152  
Phone: (212) 521-5400  
Fax: (212) 521-5450  
E-MAIL: REEDSMITH.COM



**CERTIFICATE OF MAILING**

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, Washington, DC 20231

/ Ruth Montalvo Date: 10/19/01

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

Customer No. 026418  
Docket No. JG-YY-5079/500569.20067  
Applicant(s): Toshikazu HAMAMOTO, et al..  
Serial No.: 09/865,608  
Filed: May 25, 2001  
For: NON-AQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

#2

Commissioner for Patents  
Washington, DC 20231

**SUBMISSION OF THE JAPANESE PRIORITY DOCUMENT**

Sir:

In the above-identified application, applicant(s) submits herewith certified copy(ies) of the following basic application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filing Date</u>
JAPAN	2000-154471	May 25, 2000

priority(ies) of which is(are) claimed under 35 U.S.C. § 119.

Acknowledgment is hereby requested.

Respectfully submitted,

Jules E. Goldberg - Reg. No. 24,408  
Reed Smith LLP  
375 Park Avenue  
New York, NY 10152

LMC:ram  
October 19, 2001  
Tel.No. (212) 521-5400

Enclosures:  
Priority Document

09/865,608



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 5月25日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-154471

出 願 人

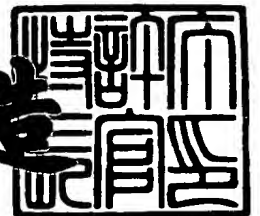
Applicant(s):

宇部興産株式会社

2001年 5月31日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3050122

【書類名】 特許願

【整理番号】 YT0051AB1

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

    【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内

    【氏名】 浜本 俊一

【発明者】

    【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内

    【氏名】 安部 浩司

【発明者】

    【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内

    【氏名】 植木 明

【特許出願人】

    【識別番号】 000000206

    【氏名又は名称】 宇部興産株式会社

    【代表者】 常見 和正

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 012254

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

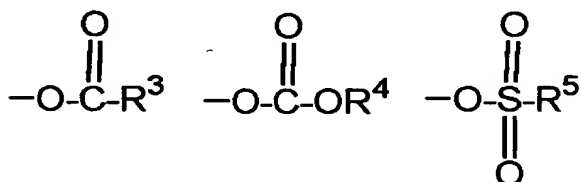
    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

### 【特許請求の範囲】

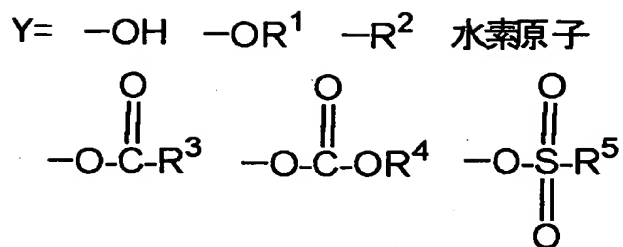
【化 1】


$$Y = -OH \quad -OR^1 \quad -R^2 \quad \text{水素原子}$$


【化 3】



【化 4】



(式中、Yは水酸基、アルコキシ基、炭化水素基、水素原子、アシルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アルキルスルホン酸基を示し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ はそれぞれ独立して炭素数1～12の炭化水素基を示す。)で表されるビフェニル誘導体が0.001～0.8重量%含有されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電池のサイクル特性や電気容量、保存特性などの電池特性にも優れたリチウム二次電池を提供することができる非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、リチウム二次電池は小型電子機器などの駆動用電源として広く使用されている。リチウム二次電池は、主に正極、非水電解液及び負極から構成されており、特に、 $LiCoO_2$ などのリチウム複合酸化物を正極とし、炭素材料又はリチウム金属を負極としたリチウム二次電池が好適に使用されている。そして、そのリチウム二次電池用の非水電解液としては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)などのカーボネート類が好適に使用されている。

【0003】

しかしながら、電池のサイクル特性および電気容量などの電池特性について、さらに優れた特性を有する二次電池が求められている。

正極として、例えば $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ などを用いたりチウム二次電池は、通常は4.1Vを越える最大作動電圧まで充放電が繰り返される。ところが、この電池は長期に渡って充放電を繰り返すと、徐々に容量の低下が見られる重大な問題があった。この現象は、非水電解液中の溶媒が4.1Vを越える最大作動電圧まで充電した際に局部的に一部酸化分解し、該分解物が電池の望ましい電気化学的反応を阻害するために電池性能の低下を生じる。これは正極材料と非水電解液との界面における溶媒の電気化学的酸化に起因するものと思われる。このため、4.1Vを越える最大作動電圧まで充放電を繰り返す電池のサイクル特性および電気容量などの電池特性は必ずしも満足なものではないのが現状である。

## 【0004】

特開平9-106835号公報には、ビフェニル、チオフェン、フランなどを約1～4容量%添加することにより、過充電が起きた時の異常に高い電圧で電気化学的に重合させて、電解液の抵抗を高くして電池を保護する技術が公開されている。しかし、特開平11-162512号公報では、これらの化合物を約1～4容量%添加した場合において、4.1Vを越える電圧上限までサイクルが繰り返されたり、40℃以上の長期間高温状態に暴露されるような、高電圧及び／又は高温状態の充放電では、サイクル特性などの電池特性を悪化させる傾向があり、添加量の増大に伴って、その傾向は顕著になるという問題点があることが記載されている。そこで、2,2-ジフェニルプロパンなどを添加する電解液が提案されているが、4.3Vのような高電圧及び／又は40℃以上の高温状態の充放電において、未だ十分満足するサイクル特性が得られていないのが現状である。

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記のような4.1Vより高電圧及び／又は40℃以上の高温状態の充放電においてサイクル特性の低下をもたらすリチウム二次電池用非水電解液に関する課題を解決し、上限電圧が4.1Vより高電圧及び／又は40℃以上の高温状態の充放電において、電池のサイクル特性に優れ、さらに電気容量や充電状態での保存特性などの電池特性にも優れたリチウム二次電池を構成することが

できるリチウム二次電池用の非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

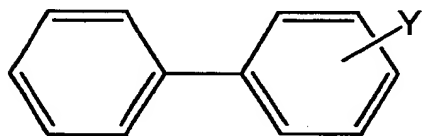
【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液において、該非水電解液中に下記式（I）

【0007】

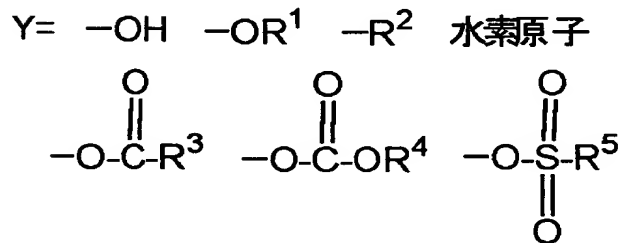
【化5】



(I)

【0008】

【化6】



【0009】

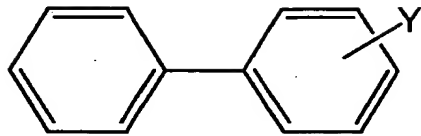
（式中、Yは水酸基、アルコキシ基、炭化水素基、水素原子、アシルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アルキルスルホン酸基を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>はそれぞれ独立して炭素数1～12の炭化水素基を示す。）で表されるビフェニル誘導体が0.001～0.8重量%含有されていることを特徴とするリチウム二次電池に関する。

【0010】

正極、負極および非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池において、該非水電解液中に下記一般式（I）、

【0011】

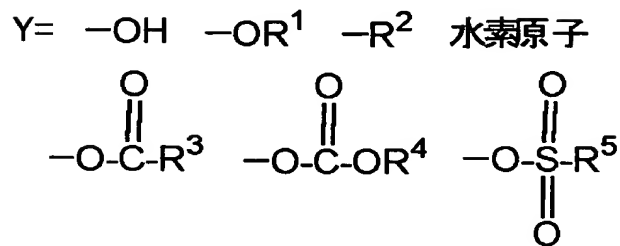
【化 7】



(I)

【0012】

【化 8】



【0013】

(式中、Yは水酸基、アルコキシ基、炭化水素基、水素原子、アシルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アルキルスルホン酸基を示し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ はそれぞれ独立して炭素数1～12の炭化水素基を示す。)で表されるビフェニル誘導体が0.001～0.8重量%含有されていることを特徴とするリチウム二次電池に関する。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明の非水電解液は、リチウム二次電池の構成部材として使用される。二次電池を構成する非水電解液以外の構成部材については特に限定されず、従来使用されている種々の構成部材を使用できる。

【0015】

非水溶媒に電解質が溶解されている電解液に含有される前記式(I)で表されるビフェニル誘導体において、Yは水酸基が好ましい。また、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基のような直鎖状のアルコキシ基のみならず、イソプロポキシ基、イソブトキシ基のような分枝状のアルコキシ基でもよく、シクロプロポキシ基、シクロヘキシオキシ基のようなシクロアルコキシ基でもよい。



。また、フェノキシ基、p-トリルオキシ基、ビフェニルオキシ基などでもよい。また、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基のような直鎖状のアルキル基のみならず、イソプロピル基、イソブチル基のような分枝状のアルキル基でもよく、シクロプロピル基、シクロヘキシル基のようなシクロアルキル基でもよい。また、フェニル基、p-トリル基、ビフェニル基などでもよい。また、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、アクリロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基などのアシルオキシ基でもよく、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、フェノキシカルボニルオキシ基、ベンジルオキシカルボニルオキシ基などのアルコキシカルボニルオキシ基でも良い。更には、メタンスルホン酸基、エタンスルホン酸基、ベンゼンスルホン酸基などのアルキルスルホン酸基でもよい。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>はそれぞれ独立して炭素数1～12の炭化水素基が好ましい。

## 【0016】

前記一般式(I)で表されるビフェニル誘導体の具体例としては、例えば、2-ヒドロキシビフェニル〔Y=水酸基〕、3-ヒドロキシビフェニル〔Y=水酸基〕、4-ヒドロキシビフェニル〔Y=水酸基〕、2-メトキシビフェニル〔Y=メトキシ基〕、3-メトキシビフェニル〔Y=メトキシ基〕、4-メトキシビフェニル〔Y=メトキシ基〕、p-ジフェニルフェニルエーテル〔Y=フェノキシ基〕、4-ビフェニリル p-トリルエーテル〔Y=p-トリルオキシ基〕、4-ビフェニリルエーテル〔Y=4-ビフェニリル基〕、2-メチルビフェニル〔Y=メチル基〕、3-メチルビフェニル〔Y=メチル基〕、4-メチルビフェニル〔Y=メチル基〕、4-エチルビフェニル〔Y=エチル基〕、4-プロピルビフェニル〔Y=n-プロピル基〕、4-イソプロピルビフェニル〔Y=i-プロピル基〕、4-ブチルビフェニル〔Y=n-ブチル基〕、4-t-ブチルビフェニル〔Y=t-ブチル基〕、4-シクロヘキシルビフェニル〔Y=シクロヘキシル基〕、o-テルフェニル〔Y=フェニル基〕、m-テルフェニル〔Y=フェニル基〕、p-テルフェニル〔Y=フェニル基〕、2-メチル-o-テルフェニル〔Y=トシル基〕、o-クオーターフェニル〔Y=ビフェニリル基〕、ビフェニル〔Y=水素原子〕、4-ビフェニリルアセテート〔Y=アセチルオキシ基〕

、4-ビフェニルベンゾエート〔Y=ベンジルオキシ基〕、4-ビフェニルベンジルカルボキシレート〔Y=ベンジルカルボニルオキシ基〕、2-ビフェニルプロピオネート〔Y=プロピオニルオキシ基〕、2-ビフェニルメチルカーボネート〔Y=メトキシカルボニルオキシ基〕、4-ビフェニルメチルカーボネート〔Y=メトキシカルボニルオキシ基〕、4-ビフェニルブチルカーボネート〔Y=ブトキシカルボニルオキシ基〕、4-メタンスルホンルオキシビフェニル〔Y=メタンスルホンルオキシ基〕、4-エタンスルホンルオキシビフェニル〔Y=エタンスルホンルオキシ基〕、4-ベンゼンスルホンルオキシビフェニル〔Y=ベンゼンスルホンルオキシ基〕などが挙げられる。

## 【0017】

非水電解液中に含有される前記式(I)で表されるビフェニル誘導体の含有量は、過度に多いと4.1Vより高電圧及び／又は40℃以上の高温状態の充放電において十分な電池性能が得られない。また、過度に少なくとも期待した十分な電池性能が得られない。したがって、その含有量は非水電解液の重量に対して0.001～0.8重量%の範囲が好ましく、更に好ましくは、0.01～0.5重量%、最も好ましくは0.03～0.3重量%の範囲がサイクル特性が向上するのでよい。

## 【0018】

本発明のビフェニル誘導体を0.001～0.8重量%含有した電解液は、ビフェニル誘導体を全く添加しない電解液や1.0重量%以上ビフェニルを添加した電解液に比べて、上限電圧が4.1Vより高電圧及び／又は40℃以上の高温状態の充放電において、サイクル特性が飛躍的に向上する特異的かつ予期し得ぬ効果を示すことが分かった。この作用機構は、推測の域を脱しないが、充電時に添加剤が正極上で酸化分解し、電池の可逆性を良好にする薄い被膜を形成するためであると考えられる。つまり、0.8重量%を越える量を添加すると、充電時に正極上で酸化分解する添加剤量が増大し、電池の可逆性を損なうような厚い被膜を形成してしまうため、ビフェニル誘導体を全く添加しない電解液よりもサイクル特性などの電池特性が悪化するものと考えられる。このように、本発明の添加剤は、0.001～0.8重量%添加することにより、サイクル特性が著しく

向上する効果を有していることを見出し、本発明に至った。

#### 【0019】

本発明で使用される非水溶媒としては、高誘電率溶媒と低粘度溶媒とからなるものが好ましい。

高誘電率溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）などの環状カーボネート類が好適に挙げられる。これらの高誘電率溶媒は、一種類で使用してもよく、また二種類以上組み合わせて使用してもよい。

#### 【0020】

低粘度溶媒としては、例えば、ジメチルカーボネート（DMC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、ジエチルカーボネート（DEC）などの鎖状カーボネート類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタンなどのエーテル類、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどのラクトン類、アセトニトリルなどのニトリル類、プロピオン酸メチルなどのエステル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類などが挙げられる。これらの低粘度溶媒は一種類で使用してもよく、また二種類以上組み合わせて使用してもよい。

高誘電率溶媒と低粘度溶媒とはそれぞれ任意に選択され組み合わせて使用される。なお、前記の高誘電率溶媒および低粘度溶媒は、容量比（高誘電率溶媒：低粘度溶媒）で通常1：9～4：1、好ましくは1：4～7：3の割合で使用される。本発明で使用される非水溶媒としては、環状カーボネートと鎖状カーボネートの併用するのが好ましい。

#### 【0021】

更には、非水有機溶媒として、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチルなどのリン酸エステル類、ビニレンカーボネート、1,3-プロパンスルホンなどを加えても良い。

#### 【0022】

本発明で使用される電解質としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$

)<sub>3</sub>、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiPF}_5(\text{iso-C}_3\text{F}_7)$ などが挙げられる。これらの電解質は、一種類で使用してもよく、二種類以上組み合わせて使用してもよい。これら電解質は、前記の非水溶媒に通常0.1～3M、好ましくは0.5～1.5Mの濃度で溶解されて使用される。

## 【0023】

本発明の非水電解液は、例えば、高誘電率溶媒と低粘度溶媒を混合し、これに前記の電解質を溶解し、前記式(I)で表されるビフェニル誘導体を溶解することにより得られる。

## 【0024】

例えば、正極活物質としてはコバルト、マンガン、ニッケル、クロム、鉄およびバナジウムからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属とリチウムとの複合金属酸化物が使用される。このような複合金属酸化物としては、例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ などが挙げられる。

## 【0025】

正極は、前記の正極活物質をアセチレンブラック、カーボンブラックなどの導電剤、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)などの結着剤および溶剤と混練して正極合剤とした後、この正極材料を集電体としてのアルミニウム箔やステンレス製のラス板に塗布して、乾燥、加圧成型後、50℃～250℃程度の温度で2時間程度真空下に加熱処理することにより作製される。

## 【0026】

負極活物質としては、リチウム金属やリチウム合金、およびリチウムを吸蔵・放出可能な黒鉛型結晶構造を有する炭素材料〔熱分解炭素類、コークス類、グラファイト類(人造黒鉛、天然黒鉛など)、有機高分子化合物燃焼体、炭素繊維〕や複合スズ酸化物などの物質が使用される。特に、格子面(002)の面間隔( $d_{002}$ )が0.335～0.340nm(ナノメータ)である黒鉛型結晶構造を有する炭素材料を使用することが好ましい。なお、炭素材料のような粉末材料はエチレンプロピレンジエンターポリマー(EPDM)、ポリテトラフルオロエチ

レン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）などの結着剤と混練して負極合剤として使用される。

#### 【0027】

リチウム二次電池の構造は特に限定されるものではなく、正極、負極および単層又は複層のセパレータを有するコイン型電池、さらに、正極、負極およびロール状のセパレータを有する円筒型電池や角型電池などが一例として挙げられる。なお、セパレータとしては公知のポリオレフィンの微多孔膜、織布、不織布などが使用される。

#### 【0028】

本発明におけるリチウム二次電池の充放電サイクルの電圧範囲は、最大作動電圧が4.1Vより大きいことが好ましく、更に好ましくは4.2Vより大きく、最も好ましくは4.3V以上で大きな効果が得られる。カットオフ電圧は、2.0V以上が好ましく、更に好ましくは2.5V以上である。電流値については特に限定されるものではないが、通常0.1～2Cの定電流放電で使用される。充放電サイクルの温度範囲は、20～100℃が好ましく、更に好ましくは、40～80℃で大きな効果が得られる。

#### 【0029】

##### 【実施例】

次に、実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

##### 実施例1

##### 〔非水電解液の調製〕

EC：DEC（容量比）＝1：2の非水溶媒を調製し、これに $\text{LiPF}_6$ を1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらにビフェニル〔Y＝水素原子〕を非水電解液に対して0.1重量％となるように加えた。

#### 【0030】

##### 〔リチウム二次電池の作製および電池特性の測定〕

$\text{LiCoO}_2$ （正極活物質）を80重量％、アセチレンブラック（導電剤）を10重量％、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を10重量％の割合で混合し、これに1-メチル-2-ピロリドン溶剤を加えて混合したものをアルミニウム箔上

に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して正極を調製した。天然黒鉛（負極活物質）を 90 重量%、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を 10 重量%の割合で混合し、これに 1-メチル-2-ピロリドン溶剤を加え、混合したものを銅箔上に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して負極を調製した。そして、ポリプロピレン微多孔性フィルムのセパレータを用い、上記の非水電解液を注入させてコイン電池（直径 20 mm、厚さ 3.2 mm）を作製した。

このコイン電池を用いて、高温（40℃）下、0.8 mA の定電流及び定電圧で、終止電圧 4.3 V まで 6 時間充電し、次に 0.8 mA の定電流下、終止電圧 2.7 V まで放電し、この充放電を繰り返した。初期充放電容量は、1 M LiPF<sub>6</sub> + EC : DEC（容量比）= 1 : 2 の非水電解液（比較例 1）を 1 とした時の相対比で 1.03 であった。また、初期放電容量を 100% としたときの 100 サイクル後の放電容量維持率は 90.5% であった。また、低温特性も良好であった。ビフェニルの添加量が 0.1 重量% では、過充電防止の効果はなかった。コイン電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

#### 【0031】

##### 比較例 1

EC : DEC（容量比）= 1 : 2 の非水溶媒を調製し、これに LiPF<sub>6</sub> を 1 M の濃度になるように溶解した。このときビフェニル誘導体は全く添加しなかった。この非水電解液を使用して実施例 1 と同様にコイン電池を作製し、電池特性を測定した。初期放電容量に対し、100 サイクル後の放電容量維持率は 63.8% であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

#### 【0032】

##### 比較例 2

EC : DEC（容量比）= 1 : 2 の非水溶媒を調製し、これに LiPF<sub>6</sub> を 1 M の濃度になるように溶解した。このときビフェニル誘導体は全く添加しなかった。この非水電解液を使用して終止電圧 4.1 V まで 6 時間充電した以外は、実施例 1 と同様にコイン電池を作製し、電池特性を測定した。初期充放電容量は、1 M LiPF<sub>6</sub> + EC : DEC（容量比）= 1 : 2 の非水電解液（比較例 1）を 1 とした時の相対比で 0.90 であった。また、初期放電容量に対し、100

サイクル後の放電容量維持率は75.3%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

## 【0033】

## 比較例3

添加剤として、ビフェニル〔Y=水素原子〕を非水電解液に対して2.5重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製した。初期充放電容量は、1M  $\text{LiPF}_6$ +EC:DEC(容量比)=1:2の非水電解液(比較例1)を1とした時の相対比で1.00であった。また、100サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は20.7%であった。ビフェニルを添加することによる過充電防止の効果はあった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

## 【0034】

## 比較例4

添加剤として、ビフェニル〔Y=水素原子〕を非水電解液に対して2.5重量%使用し、常温(20℃)下で電池特性を測定したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製した。初期充放電容量は、1M  $\text{LiPF}_6$ +EC:DEC(容量比)=1:2の非水電解液(比較例1)を1とした時の相対比で1.00であった。また、初期放電容量に対し、100サイクル後の放電容量維持率は62.2%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

## 【0035】

## 比較例5

添加剤として、ビフェニル〔Y=水素原子〕を非水電解液に対して2.5重量%使用し、終止電圧4.1Vまで6時間充電したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製した。初期充放電容量は、1M  $\text{LiPF}_6$ +EC:DEC(容量比)=1:2の非水電解液(比較例1)を1とした時の相対比で0.90であった。また、初期放電容量に対し、100サイクル後の放電容量維持率は73.7%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

## 【0036】

## 比較例 6

添加剤として、2, 2-ジフェニルプロパンを非水電解液に対して2.5重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製した。初期充放電容量は、1M  $\text{LiPF}_6 + \text{EC} : \text{DEC}$  (容量比) = 1 : 2の非水電解液(比較例1)を1とした時の相対比で1.00であった。100サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は58.8%であった。2, 2-ジフェニルプロパンを添加することによる過充電防止の効果はあった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

## 【0037】

## 実施例 2

添加剤として、4-メトキシビフェニル[Y=メトキシ基]を非水電解液に対して0.05重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製した。初期充放電容量は、1M  $\text{LiPF}_6 + \text{EC} : \text{DEC}$  (容量比) = 1 : 2の非水電解液(比較例1)を1とした時の相対比で1.03であった。100サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は90.8%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

## 【0038】

## 実施例 3

添加剤として、4-メトキシビフェニル[Y=メトキシ基]を非水電解液に対して0.1重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製した。初期充放電容量は、1M  $\text{LiPF}_6 + \text{EC} : \text{DEC}$  (容量比) = 1 : 2の非水電解液(比較例1)を1とした時の相対比で1.03であった。100サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は92.4%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

## 【0039】

## 実施例 4

添加剤として、4-メトキシビフェニル[Y=メトキシ基]を非水電解液に対して0.3重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン



電池を作製した。初期充放電容量は、 $1\text{M LiPF}_6 + \text{EC} : \text{DEC}$ （容量比） $= 1 : 2$ の非水電解液（比較例 1）を 1 とした時の相対比で 1.03 であった。100 サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は 90.7% であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

## 【0040】

## 実施例 5

添加剤として、4-メトキシビフェニル〔 $Y = \text{メトキシ基}$ 〕を非水電解液に対して 0.5 重量% 使用したほかは実施例 1 と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製した。初期充放電容量は、 $1\text{M LiPF}_6 + \text{EC} : \text{DEC}$ （容量比） $= 1 : 2$ の非水電解液（比較例 1）を 1 とした時の相対比で 1.03 であった。100 サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は 88.8% であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

## 【0041】

## 実施例 6

添加剤として、4-ヒドロキシビフェニル〔 $Y = \text{水酸基}$ 〕を非水電解液に対して 0.1 重量% 使用したほかは実施例 1 と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製した。初期充放電容量は、 $1\text{M LiPF}_6 + \text{EC} : \text{DEC}$ （容量比） $= 1 : 2$ の非水電解液（比較例 1）を 1 とした時の相対比で 1.00 であった。100 サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は 91.4% であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

## 【0042】

## 実施例 7

添加剤として、 $\phi$ -テルフェニル〔 $Y = \text{フェニル基}$ 〕を非水電解液に対して 0.1 重量% 使用したほかは実施例 1 と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製した。初期充放電容量は、 $1\text{M LiPF}_6 + \text{EC} : \text{DEC}$ （容量比） $= 1 : 2$ の非水電解液（比較例 1）を 1 とした時の相対比で 1.03 であった。100 サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は 91.2% であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

## 【0043】

## 実施例 8

添加剤として、4-ビフェニルアセテート〔Y=アセチルオキシ基〕を非水電解液に対して0.1重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製した。初期充放電容量は、1M  $\text{LiPF}_6 + \text{EC} : \text{DEC}$  (容量比) = 1 : 2の非水電解液(比較例1)を1とした時の相対比で1.03であった。100サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は90.1%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0044】

## 実施例 9

添加剤として、4-ビフェニルメチルカーボネート〔Y=メトキシカルボニルオキシ基〕を非水電解液に対して0.1重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製した。初期充放電容量は、1M  $\text{LiPF}_6 + \text{EC} : \text{DEC}$  (容量比) = 1 : 2の非水電解液(比較例1)を1とした時の相対比で1.03であった。100サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は90.7%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0045】

## 実施例 10

添加剤として、4-メタンスルホニルオキシビフェニル〔Y=メタンスルホニルオキシ基〕を非水電解液に対して0.1重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製した。初期充放電容量は、1M  $\text{LiPF}_6 + \text{EC} : \text{DEC}$  (容量比) = 1 : 2の非水電解液(比較例1)を1とした時の相対比で1.03であった。100サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は90.3%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0046】

## 実施例 11

負極活物質として、天然黒鉛に代えて人造黒鉛を使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製した。初期充放電容量は、1M  $\text{L}$

$\text{LiPF}_6 + \text{EC} : \text{DEC}$  (容量比) = 1 : 2 の非水電解液 (比較例 1) を 1 とした時の相対比で 1.06 であった。100 サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は 93.2% であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

【0047】

#### 実施例 12

正極活物質として、 $\text{LiCoO}_2$  に代えて  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を使用したほかは実施例 11 と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製した。初期充放電容量は、1M  $\text{LiPF}_6 + \text{EC} : \text{DEC}$  (容量比) = 1 : 2 の非水電解液 (比較例 1) を 1 とした時の相対比で 0.85 であった。100 サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は 93.0% であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

【0048】

なお、本発明は記載の実施例に限定されず、発明の趣旨から容易に類推可能な様々な組み合わせが可能である。特に、上記実施例の溶媒の組み合わせは限定されるものではない。更には、上記実施例はコイン電池に関するものであるが、本発明は円筒形、角柱形の電池にも適用される。

【0049】

【表 1】

	正極	負極	充電 終止 電圧 V	温度 ℃	添加剤	添加 量 wt%	電解液組成 容量比	初期放 電容量 (相対 比)	100 サイクル 放電容量 維持 率%
実施例 1	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.3	40	ビフェニル	0.1	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=1/2	1.03	90.5
比較例 1	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.3	40	なし	0	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=1/2	1	63.8
比較例 2	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.1	40	なし	0	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=1/2	0.90	75.3
比較例 3	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.3	40	ビフェニル	2.5	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=1/2	1.00	20.7
比較例 4	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.3	20	ビフェニル	2.5	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=1/2	1.00	62.2
比較例 5	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.1	40	ビフェニル	2.5	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=1/2	0.90	73.7
比較例 6	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.3	40	2,2-ジフェニ ルプロパン	2.5	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=1/2	1.00	58.8
実施例 2	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.3	40	4-メトキシビ フェニル	0.05	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=1/2	1.03	90.8
実施例 3	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.3	40	4-メトキシビ フェニル	0.1	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=1/2	1.03	92.4
実施例 4	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.3	40	4-メトキシビ フェニル	0.3	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=1/2	1.03	90.7
実施例 5	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.3	40	4-メトキシビ フェニル	0.5	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=1/2	1.03	88.8
実施例 6	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.3	40	4-ヒドロキシ ビフェニル	0.1	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=1/2	1.00	91.4
実施例 7	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.3	40	〇-テルフェ ニル	0.1	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=1/2	1.03	91.2
実施例 8	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.3	40	4-ビフェニリ ルアセテート	0.1	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=1/2	1.03	90.1
実施例 9	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.3	40	4-ビフェニリ ルメチルカー ボネート	0.1	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=1/2	1.03	90.7
実施例 10	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.3	40	4-メタンスル ホニルオキシ ビフェニル	0.1	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=1/2	1.03	90.3
実施例 11	LiCoO <sub>2</sub>	人造 黒鉛	4.3	40	ビフェニル	0.1	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=1/2	1.06	93.2
実施例 12	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	人造 黒鉛	4.3	40	ビフェニル	0.1	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=1/2	0.85	93.0

【 0 0 5 0 】

【発明の効果】

本発明によれば、電池のサイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性に優れたリチウム二次電池を提供することができる。

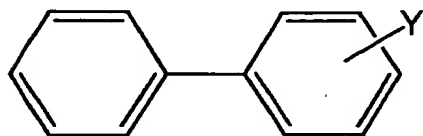
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電池のサイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性に優れたリチウム二次電池を提供するものである。

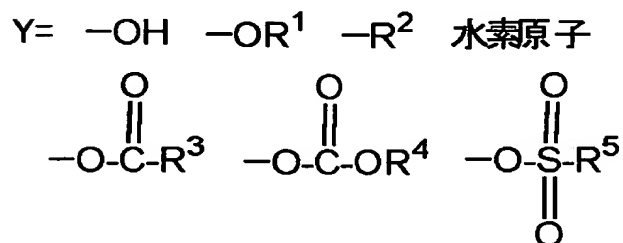
【解決手段】 非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液において、該非水電解液中に下記一般式（I）、

【化1】



(I)

【化2】



（式中、Yは水酸基、アルコキシ基、炭化水素基、水素原子、アシルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アルキルスルホン酸基を示し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ はそれぞれ独立して炭素数1～12の炭化水素基を示す。）で表されるビフェニル誘導体が0.001～0.8重量%含有されていることを特徴とする非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池に関する。

【選択図】 なし

特2000-154471

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-154471
受付番号	50000644845
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成12年 5月26日

### <認定情報・付加情報>

【提出日】 平成12年 5月25日

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000000206]

1. 変更年月日 1990年 8月28日  
[変更理由] 新規登録  
住所 山口県宇部市西本町1丁目12番32号  
氏名 宇部興産株式会社
2. 変更年月日 2001年 1月 4日  
[変更理由] 住所変更  
住所 山口県宇部市大字小串1978番地の96  
氏名 宇部興産株式会社